

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009800026

WPI Acc No: 1994-079879/199410

XRAM Acc No: C94-036465

Optical glass for precision pressing - comprises oxide(s) of silicon,
germanium, titanium, niobium, lithium, sodium, potassium, caesium, zinc,
magnesium, aluminium, zirconium and tellurium

Patent Assignee: SUMITA KOGAKU GLASS KK (SUMI-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6032631	A	19940208	JP 92190763	A	19920717	199410 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92190763 A 19920717

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6032631	A	10	C03C-003/062	

Abstract (Basic): JP 6032631 A

The optical glass comprises (by wt.) 10.0-50.0% SiO₂, 5.0-52.0% GeO₂, 4.0-25.0% TiO₂, 0-25.0% Nb₂O₅, but with 45.0-67.0% SiO₂+GeO₂, 10.0-30.0% TiO₂+Nb₂O₅, 1.0-5.0% Li₂O, 5.0-19.0% Na₂O, 0-8.0% K₂O, 0-20.0% Cs₂O, but with 8.0-32.0% Li₂O+Na₂O+K₂O+Cs₂O, 0-10.0% ZnO, 0-8.0% MgO, 0-6.0% Al₂O₃, 0-1.0% ZrO₂ and 0-3.0% TeO₂.

USE - For optical glass having low refractive index, and high dispersion, capable of precision pressing at temps. 30-50 deg. C higher than the deformation temp.

Dwg.0/1

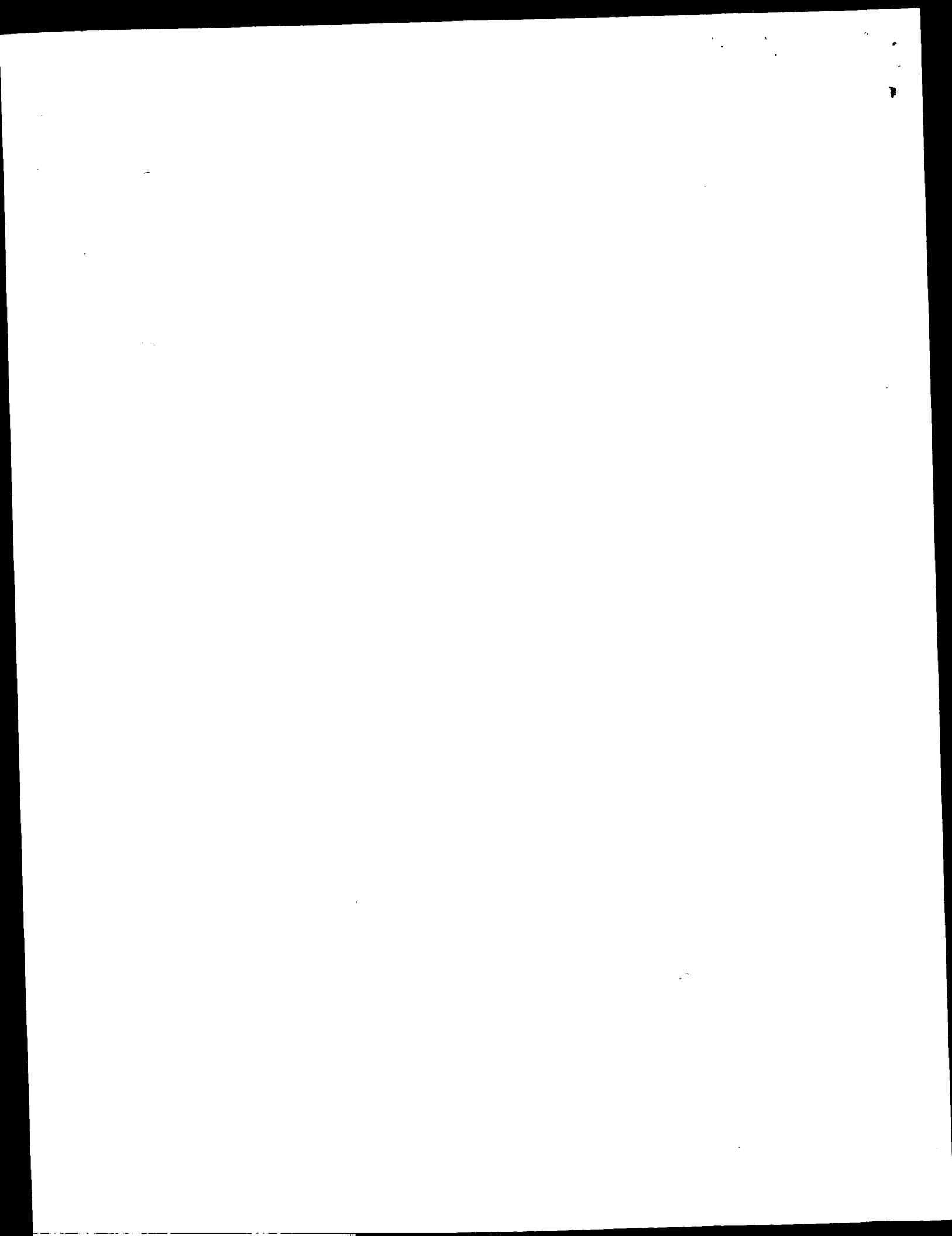
Title Terms: OPTICAL; GLASS; PRECISION; PRESS; COMPRISE; OXIDE; SILICON;
GERMANIUM; TITANIUM; NIOBIUM; LITHIUM; SODIUM; POTASSIUM; CAESIUM; ZINC;
MAGNESIUM; ALUMINIUM; ZIRCONIUM; TELLURIUM

Derwent Class: L01; L03

International Patent Class (Main): C03C-003/062

International Patent Class (Additional): C03C-003/085; C03C-011/00

File Segment: CPI



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32631

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)IntCl.

C 0 3 C 3/062

3/085

11/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-190763

(22)出願日 平成4年(1992)7月17日

(71)出願人 391009936

株式会社住田光学ガラス

東京都千代田区神田須田町1丁目28番地

(72)発明者 馬場 信義

福島県南会津郡南郷村水根沢178

(72)発明者 永濱 忍

埼玉県春日部市道口蛭田136-1ルネ春日

部4-308

(72)発明者 沢登 成人

埼玉県与野市鈴谷389 3 205

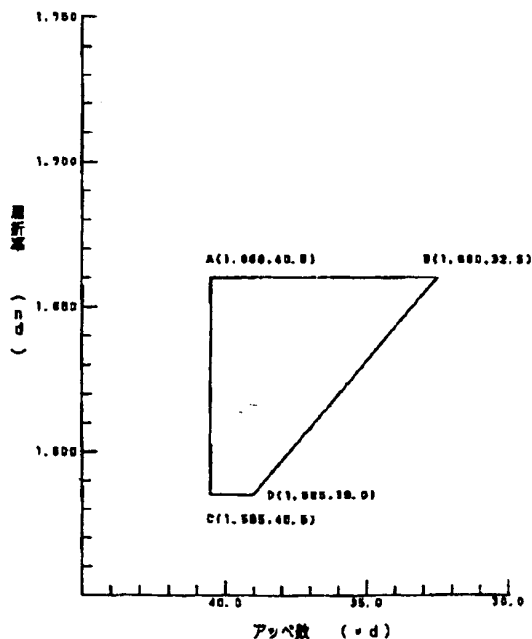
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 精密プレス用光学ガラス

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 620℃以下の低温度、即ち屈伏温度(A_t)より30~50℃高い温度で精密プレス成形ができる、低屈折率高分散の光学ガラスを提供する。

【構成】 SiO₂ 10.0~50.0重量% (以下%で示す)、GeO₂ 5.0~52.0%、TiO₂ 4.0~25.0%、Nb₂O₅ 0~25.0%、但し、SiO₂+GeO₂の含量45.0~67.0%、但し、TiO₂+Nb₂O₅の含量10.0~30.0%、Li₂O 0.0~5.0%、Na₂O 5.0~19.0%、K₂O 0~8.0%、Cs₂O 0~20.0%、但し、Li₂O+Na₂O+K₂O+Cs₂Oの含量8.0~32.0%、ZnO 0~10.0%、MgO 0~8.0%、Al₂O₃ 0~6.0%、ZrO₂ 0~1.0%、TeO₂ 0~3.0%の組成からなるガラス。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiO_2 10.0～50.0重量%（以下%で示す）、 GeO_2 5.0～52.0%、 TiO_2 4.0～25.0%、 Nb_2O_5 0～25.0%、但し、 $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$ の含量45.0～67.0%、但し、 $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ の含量10.0～30.0%、 Li_2O 0.1～5.0%、 Na_2O 5.0～19.0%、 K_2O 0～8.0%、 Cs_2O 0～20.0%、但し、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ の含量8.0～32.0%、 ZnO 0～10.0%、 MgO 0～8.0%、 Al_2O_3 0～6.0%、 ZrO_2 0～1.0%、 TeO_2 0～3.0%の組成からなる、屈伏温度（ A_t ）が570℃以下で、かつ第1図に示す点、A（1.660, 40.5）、B（1.660, 32.5）、C（1.585, 40.5）、D（1.585, 39.0）の4点で囲まれた範囲内の屈折率（ n_d ）及びアッペ数（ ν_d ）を有する低屈折率高分散の精密プレス用光学ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低温でプレス成形でき、プレス成形後研削または研磨を必要としない精密プレス用光学ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来同じような光学恒数を持つものとして、低屈折率高分散タイプ（ $n_d=1.660$ 以下、 $\nu_d=40.5$ 以下）の酸化鉛を多量に含有した光学ガラスが存在する。またプレス成形用の光学ガラスとして、燐酸塩系光学ガラス（特開昭60-122749号公報、特開昭58-79839号公報、欧州特許第19342号明細書、参照）フルオロ燐酸塩系光学ガラス（特開昭56-59641号公報、特開昭58-217451号公報、参照）ホウ珪酸塩系光学ガラス（特開昭62-123040号公報、参照）が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年一眼レフカメラやビデオ一体型カメラなどの軽量、高性能化にともない、これらの製品のレンズ部分の軽量化、高性能化のために、非球面レンズが用いられる様になってきた。非球面レンズの採用によって、レンズ枚数の減少による軽量化、また非球面化によって、レンズの球面収差の除去による高性能化などがはかられてきている。しかし、従来の研削研磨によるレンズの作製方法では、非球面化がかなり困難であり、量産性が悪いので非常に高価なものとなっている。このため現在では、精密加工した型材による、研削研磨を必要としない精密プレス成形による作製方法が用いられる様になってきている。しかしながら、これまでに知られている精密プレス成形用の型材料は、成形温度が高くなると材料の劣化が起こり、型の面精度を保持することが困難になりプレスレンズの量産には

適さない。そのためプレスされるガラスは、可能な限り低い温度で成形できるものが望ましい。すなわち、通常行われる精密プレス成形は、ガラスの屈伏温度（ A_t ）より、約30～50℃高い温度で実施されている。したがって、ガラスの屈伏温度（ A_t ）はできるだけ低いことが望まれる。

【0004】また、従来より存在する光学ガラスには、ガラス成分として酸化鉛が10～50%程度含まれている。これらの光学ガラスを精密プレスに使用すると、型材の酸化を防ぐために通常還元雰囲気で行われているため、その雰囲気によりガラス表面に存在する酸化鉛が還元され、プレスレンズ表面に析出し、プレスするための加熱により蒸発し、プレスレンズ表面に凹部を形成し、蒸発した鉛が型材の表面に付着し凸部を形成することにより、微小な凹凸が生じ、プレス成形されたレンズの面精度が維持できないため、設計通りの光学性能を得ることができないばかりでなく、型材に付着した鉛を取り除く作業が必要となり、量産化するには不適當であった。これらの点から、精密プレス成形に用いられる光学ガラスは、ガラス成分として酸化鉛を含まず、また可能な限り低い温度で成形できるものが望まれている。これらの問題を解決するためとして、上記各公開公報に開示されているようなプレス成形用光学ガラスが提案されている。しかし、これらの光学ガラスは、本発明が目的としている光学特性を持っていないばかりか、酸化鉛を含有しているものも見られる。

【0005】従って本発明の第一の目的は、620℃以下の低い温度、すなわち屈伏温度（ A_t ）より30～50℃高い温度で精密プレスを実施することができる精密プレス成形用光学ガラスを提供することにある。また本発明の第二の目的は、第1図に示す点A（1.660, 40.5）、B（1.660, 32.5）、C（1.585, 40.5）、D（1.585, 39.0）の4点で囲まれた範囲内の屈折率（ n_d ）及びアッペ数（ ν_d ）を有する低屈折率高分散の光学ガラスを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、以上のような従来の光学ガラス及びプレス成形用光学ガラスの諸欠点を鑑みて、種々考察研究した結果、 SiO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 Na_2O 、 Li_2O を必須とするガラス組成の光学ガラスが所定の範囲内において、上記の公開公報中のプレス成形用光学ガラスにない低屈折率高分散性の光学特性を備え、さらにプレスレンズ成形時に型材に対してほとんど影響を及ぼさない十分に低いガラス軟化温度を持つことを見出し、プレス成形後、研削または研磨を必要としない精密プレス用光学ガラスとして最適であるという結論に達したものである。

【0007】すなわち、本発明の光学ガラスの組成を重量%で示すと、 SiO_2 10.0～50.0重量%（以

下%で示す)、 GeO_2 5.0~52.0%、 TiO_2 4.0~25.0%、 Nb_2O_5 0~25.0%、但し、 $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$ の含量45.0~67.0%、但し、 $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ の含量10.0~30.0%、 Li_2O 1.0~5.0%、 Na_2O 5.0~19.0%、 K_2O 0~8.0%、 Cs_2O 0~20.0%、但し、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ の含量8.0~32.0%、 ZnO 0~10.0%、 MgO 0~8.0%、 Al_2O_3 0~6.0%、 ZrO_2 0~1.0%、 TeO_2 0~3.0%からなる組成を有している。

【0008】本発明に係る光学ガラスの各成分範囲を上記のように限定した理由は次のとおりである。 SiO_2 は、ガラスの網目を構成する主成分であり、ガラスの安定化、高分散化に有効である。しかし、10.0%より少ないと、ガラスが不安定になり、50.0%より多くなると軟化温度の上昇を招き、精密プレスレンズ用のガラスとして適さなくなるばかりでなくガラス中に未溶融物を生じさせる。 GeO_2 は、 SiO_2 と同様ガラスの網目を構成する成分であると共に、単体でガラスを形成する成分の中では最も高分散性を示し、さらに通常の同種の光学ガラスよりも低軟化温度のガラスを提供する上で必須の成分となっている。しかし、5.0%より少ないとその効果がなく、52.0%より多くなると化学的耐久性を悪くし、さらに高屈折率化してしまうのでこの範囲内とする。また SiO_2 、 GeO_2 の含量が45.0~67.0%をこえて増減すると所定の光学恒数が得られないので所定の範囲内とする。

【0009】 TiO_2 は、本発明において最も重要な必須成分である。通常低屈折率高分散性の光学ガラスは、その低屈折率高分散の性質をガラスに持たせるために PbO 成分を必須としている。しかしながら本発明における光学ガラスは、精密プレスレンズ用のガラスであるために、プレス用型材に悪影響を及ぼす成分である PbO は使用することができない。そこで PbO と同様の光学的性質をガラスに持たせ、かつプレス用型材に悪影響を及ぼすことがない最も有効な成分として、本発明においては TiO_2 を必須としている。しかし、4.0%より少ないと上記効果が得られず、25.0%より多くなるとガラスが不安定となるので所定の範囲内とする。 Nb_2O_5 は、 TiO_2 と同様 PbO 成分の代わりに低屈折率高分散性をガラスに与えるための成分である。しかし、 TiO_2 程の効果はなく、高分散性よりも高屈折率化への影響の方が大きいので、 TiO_2 と併用することによって、光学恒数の調整を行う成分としている。しかし、25.0%より多くなると所定の光学恒数よりも高屈折率となり、さらに失透傾向を増大する。また TiO_2 、 Nb_2O_5 は、その含量が10.0~30.0%を超えて増減すると所定の光学恒数が得られないのでこの範囲内とする。

【0010】 Li_2O は、アルカリ成分中では最もガラスの軟化温度を下げる効果を持ち、かつ最もガラスの化学的耐久性を悪くしない成分である。しかし、その使用割合が多くなるとガラスを非常に不安定化し、結晶化傾向を増大させてしまうので、本発明においては、少量の必須成分として1.0~5.0%以内にその使用量を限定している。 Na_2O は、アルカリ成分の中では、 Li_2O についてガラスの軟化温度を下げる効果を持つ成分である。しかし、 Li_2O と異なりその使用量を増してもガラスの安定性を損なうことがないので、本発明において最も使用量の多いアルカリ必須成分である。しかし、5.0%より少ないとその効果は少なく、19.0%より多くなるとガラスの化学的耐久性を悪くするので所定の範囲内とする。 K_2O は、 Li_2O 、 Na_2O に比較するとガラスの軟化温度の低温度化には効果がなく、その使用量を多くするとガラスの化学的耐久性を非常に悪くしてしまう。しかし、低屈折率高分散性をガラスに持たせる性質があるため、8.0%以下で使用している。 Cs_2O は、アルカリ成分中で最も低屈折率高分散化に有効な成分であり、多く使用してもガラスの安定性を損なうことがない。しかし、軟化温度の低温度化にはほとんど効果がなく、20.0%より多くなると化学的耐久性を悪くするので所定の範囲内とする。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O は、他の成分よりも軟化温度の低下に有効な成分であり、また低屈折率高分散化にも有効である。しかし、その含量が8.0%より少ないとその効果は少なく、32.0%より多くなるとガラスの化学的耐久性を悪くするので、所定の範囲内とする。

【0011】 ZnO は、軟化温度の低下に有効であるが10.0%より多くなると高屈折率化してしまうので所定の範囲内とする。 MgO は、低屈折率化に有効な成分であるが、8.0%より多くなると失透傾向を増してしまふ。 Al_2O_3 は、ガラスの化学的耐久性を非常に良くする成分であるが、6.0%より多くなると軟化温度を上昇させてしまふ。 ZrO_2 は、 Al_2O_3 と同様化学的耐久性を向上させるが、1.0%より多くなると軟化温度を上昇させるとともに、失透傾向を増してしまふ。 TeO_2 は、高屈折率高分散に有効な成分である。このため、3.0%以下と少量加えることにより光学恒数の調整を行わせている。

【0012】本発明の光学ガラスには、上記成分の他に、光学性能の調整、溶解性の改善、ガラス化範囲の拡大及び軟化温度の低温度化等のために、本発明の目的からはずれない限り、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ga 、 In 、 Y 、 La 、 Ta 、 Gd 、 Yb などの金属酸化物、ハロゲン化合物を含有させることができる。

【0013】本発明の光学ガラスは、各成分の原料として各々相当する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化合物等を使用し、ガラス化した後に目的とするガ

5

ラス組成の割合となるように秤量し、充分混合してガラス調合原料として、白金製坩堝に投入し、電気炉で、1000℃～1400℃で溶融し、白金製攪拌棒にて攪拌して、清澄、均質化してから適当な温度に予熱した金型内に鑄込んだ後、徐冷して製造することができる。

【0014】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明の光学ガラスを具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～24

本発明に係る実施例の組成（数値は重量%）、及びその特性値としての屈折率（ n_d ）、アッペ数（ ν_d ）、屈伏温度（ A_t ）を表-1に示す。本発明の光学ガラスは、各成分の原料として各々相当する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物等を使用し、ガラス化した後に表-1の各実施例組成の割合となるように秤量し、充分混合してガラス調合原料として、白金製坩堝に投入して電気炉で、1000℃～1400℃で溶融し、白金製攪拌棒にて攪拌して、清澄、均質化してから適当な温度に予熱した金型内に鑄込んだ後、徐冷して作る。なおガラスの着色を防ぎ、脱泡のため少量の As_2

6

O_3 を加えること、または工業上良く知られている脱泡成分の少量添加は、本発明の効果に影響を与えない。

【0015】次に得られたガラスから、所定重量のガラス塊を切り出し、従来の研磨法により球状に研磨し、これをプリフォームとして500～610℃で精密プレスを行うことにより24種類の製品を得た。これらのプレスレンズの形状を測定した結果、いずれも1.0 μ m以下の形状誤差を示し、良好な転写性を示すと共に、型材へのガラス付着、揮発物の付着などは認められなかつた。

10

【0016】比較例1～2

従来公知の光学ガラスで通常F2、 $BaSF_4$ と呼ばれるガラスの組成を表-2に示し比較例として作製した。この組成を用いて実施例1～24と同様にガラスを製造し、プリフォームを作成し、加熱された還元性雰囲気の中にプリフォームを置いてその表面状態を観察した。その結果、精密プレス成形を行うまでもなく、鏡面状態であったプリフォームの表面が還元され、鉛の析出が認められ曇った状態に変化した。

20

【0017】

【表1】

表-1

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	47.5	40.0	41.0	35.0	36.0	43.0
CeO ₂	5.0	10.0	15.0	23.0	21.0	15.0
TiO ₂	5.0	11.5	20.0	7.5	12.5	19.0
Nb ₂ O ₅	17.5	7.5	—	7.5	—	—
Li ₂ O	5.0	3.0	2.0	3.5	2.0	2.0
Na ₂ O	12.5	5.0	18.0	14.0	18.0	18.0
K ₂ O	—	—	—	1.5	3.0	—
Cs ₂ O	—	10.0	—	—	—	—
ZnO	7.5	5.0	—	5.0	—	—
MgO	—	8.0	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	3.0	3.0	6.0	3.0
ZrO ₂	—	—	1.0	—	—	—
TcO ₂	—	—	—	—	1.5	—
nd	1.64076	1.65841	1.64927	1.62848	1.60832	1.63777
ν d	38.8	37.7	34.3	38.8	39.1	35.2
At (°C)	539	567	565	511	517	561

【0018】

* * 【表2】

表-1 (続き)

	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	40.0	40.5	10.0	40.0	40.0	45.0
CeO ₂	10.0	17.5	51.1	15.0	5.0	15.0
TiO ₂	18.4	7.5	10.0	4.0	19.0	17.4
Nb ₂ O ₅	—	7.5	—	15.0	—	—
Li ₂ O	1.6	3.5	2.0	3.0	3.0	2.6
Na ₂ O	10.0	14.0	18.0	5.0	5.0	10.0
K ₂ O	—	1.5	3.0	—	—	—
Cs ₂ O	20.0	—	—	—	20.0	10.0
ZnO	—	5.0	—	10.0	—	—
MgO	—	—	—	8.0	8.0	—
Al ₂ O ₃	—	3.0	6.0	—	—	—
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—
TeO ₂	—	—	—	—	—	—
nd	1.63965	1.61851	1.64206	1.65963	1.65718	1.63876
νd	36.4	40.0	35.6	38.9	36.4	37.1
At (°C)	552	526	461	568	569	566

【0019】

* * 【表3】

	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	45.0	31.0	38.0	45.0	15.0	45.0
GeO ₂	10.0	30.0	12.0	5.0	51.1	10.0
TiO ₂	4.5	10.0	18.0	5.0	10.0	17.4
Nb ₂ O ₅	15.0	—	—	20.0	—	—
Li ₂ O	4.0	2.0	2.0	5.0	2.0	2.6
Na ₂ O	7.5	18.0	18.0	15.0	13.0	10.0
K ₂ O	—	3.0	3.0	—	3.0	—
Cs ₂ O	—	—	—	—	—	15.0
ZnO	10.0	—	—	5.0	—	—
MgO	4.0	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	6.0	6.0	—	6.0	—
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—
TeO ₂	—	—	3.0	—	—	—
nd	1.64667	1.60331	1.62932	1.64780	1.64827	1.63180
ν_d	39.4	40.1	36.1	37.7	35.8	37.1
At (°C)	567	504	531	530	502	548

【0020】

* * 【表4】

表-1 (続き)

	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	50.0	41.0	41.0	20.0	41.0	45.0
GeO ₂	5.0	16.0	5.0	41.1	12.0	5.0
TiO ₂	5.0	12.5	25.0	10.0	15.0	5.0
Nb ₂ O ₅	15.0	—	—	—	—	25.0
Li ₂ O	5.0	2.0	2.0	1.6	2.0	5.0
Na ₂ O	10.0	18.0	18.0	19.0	18.0	15.0
K ₂ O	—	3.0	8.0	2.4	3.0	—
Cs ₂ O	—	—	—	—	—	—
ZnO	10.0	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	6.0	1.0	6.0	6.0	—
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—
TeO ₂	—	1.5	—	—	3.0	—
nd	1.63371	1.59910	1.65151	1.62325	1.61332	1.65989
ν d	39.9	40.2	33.8	37.6	38.1	34.9
At(℃)	548	515	518	478	530	545

【0021】

【表5】

15
表-2

	1	2
SiO ₂	45.7	23.6
B ₂ O ₃	—	10.5
TiO ₂	—	7.0
PbO	45.1	14.2
Al ₂ O ₃	—	1.5
Na ₂ O	3.6	—
K ₂ O	5.0	—
CaO	—	7.0
BaO	—	29.3
ZnO	—	5.9
Sb ₂ O ₃	—	0.4
As ₂ O ₃	0.6	0.6
nd	1.62004	1.65128
νd	36.3	38.3
At(°C)	451	609

(9)

特開平6-32631

16

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、屈伏温度(At)が570℃以下で、かつ図1に示す点A(1.660, 40.5)、B(1.660, 32.5)、C(1.585, 40.5)、D(1.585, 39.0)の4点で囲まれた範囲内の屈折率(nd)及びアッペ数(νd)を有し、失透に対して安定であり、極めて低い温度でプレス成形が可能なため、プレス成形後、研削または研磨を必要としない精密プレス用光学ガラスとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のガラスの光学恒数領域を示す光学恒数図(nd-νd図)である。

20

30

(10)

特開平6-32631

【図1】

